第51卷 第8期 金属学报 Vol.51 No.8
2015年8月 第1001-1009页 ACTA METALLURGICA SINICA Aug. 2015 pp.1001-1009

1673 K下 SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3熔渣中 Ni^{2+}的电化学行为*

洪 川[1,2] 高运明[1,2] 杨创煌[2] 童志博[2]

1) 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081

2) 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081

摘 要 利用MgO部分稳定的ZrO_2固体电解质管集成构建Pt, O_2(air)|ZrO_2作参比电极的可控氧流电解池, 采用循环伏安、方波伏安、计时电位、恒电位电解等电化学测试技术研究了1673 K高温下SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3熔渣中Ni^{2+}的电化学行为. 结果表明, O^{2-}在熔渣中的扩散和在ZrO_2固体电解质内的电迁移不是熔渣中电活性物质还原的限制性环节, 在本实验条件下利用构建的可控氧流电解池研究熔渣中Ni^{2+}的电化学行为是可行的. 熔渣中Ni^{2+}在Ir电极上还原到Ni是受扩散控制的一步还原的可逆过程, 利用循环伏安和计时电位测试技术所得数据计算得出了含有3%NiO的熔渣中Ni^{2+}的扩散系数分别为(3.50±0.18)×10^{-6}和(2.80±0.22)×10^{-6} cm^2/s, 与相关文献结果基本吻合.

关键词 Ni^{2+}, 熔渣, 电化学行为, 阴极过程, 可控氧流电解池

中图法分类号 TF815, O646 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)08-1001-09

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF Ni^{2+} IN SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3 MOLTEN SLAG AT 1673 K

HONG Chuan [1,2], *GAO Yunming* [1,2], *YANG Chuanghuang* [2], *TONG Zhibo* [2]

1) The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081

2) Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081

Correspondent: GAO Yunming, professor, Tel: (027)68862529, E-mail: gaoyunming@wust.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51174148)

Manuscript received 2015-01-22, in revised form 2015-04-27

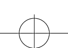
ABSTRACT The modern iron and steel industry produces large emissions of CO_2 annually. Electrolytic reduction of molten slag containing iron oxide at high temperature using an inert oxygen evolving anode is an alternative process to reduce or eliminate the formation of CO_2. In order to establish reasonable process parameters of electrolytic method for steel containing Ni, it is necessary to master the electrochemical behavior of Ni^{2+} in molten slag. However, investigations on the electrochemical behavior of Ni^{2+} in molten slag at higher temperatures were very limited, which can probably be attributed to the experimental difficulties associated with the operation of high-temperature electrochemical cells. An electrolytic cell with a controlled oxygen flow and Pt, O_2(air)|ZrO_2 used as reference electrode was constructed integrally through a one-end-closed magnesia partially stabilized ZrO_2 solid electrolyte tube. Electrochemical behavior of Ni^{2+} on Ir electrode was investigated in SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3 molten slag at 1673 K by means of electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV), chronopotentiometry (CP) and potentiostatic electrolysis. The results show that both diffusion in the molten slag and electromigration in the ZrO_2 solid electrolyte for the O^{2-} are not rate-determining steps of electrochemi-

*国家自然科学基金项目51174148和武汉科技大学大学生科技创新基金研究项目14ZRA004资助

收到初稿日期: 2015-01-22, 收到修改稿日期: 2015-04-27

作者简介: 洪 川, 男, 1990年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00065



cal reduction reaction process of electroactive ions. It is feasible to study electrochemical behavior of Ni^{2+} in the molten slag with the aid of the electrolytic cell with a controlled oxygen flow under the present experimental conditions. The reduction of Ni^{2+} on the Ir electrode in the molten slag is found to be a reversible reaction with a single step, and the rate of the process is diffusion controlled. Two diffusion coefficients of Ni^{2+} in the molten slag containing 3%NiO derived respectively from CV and CP are $(3.50\pm0.18)\times10^{-6}$ and $(2.80\pm0.22)\times10^{-6}$ cm^2/s, which are consistent with records in the relevant literatures.

KEY WORDS Ni^{2+}, molten slag, electrochemical behavior, cathodic process, electrolytic cell with controlled oxygen flow

钢铁冶金行业是主要温室气体CO_2排放的重要来源之一[1,2], 使用惰性电极电解含有铁氧化物的熔融氧化物制取金属Fe是一个潜在的减少甚至消除CO_2排放的短流程炼钢新工艺[3,4], 有利于节能降耗与环保. Ni是钢中一种重要的合金化元素, 钢中添加金属Ni可以增强钢的抗腐蚀性能. 利用含Ni和Fe的氧化物的熔渣电解时, Ni与Fe电沉积后可进一步熔炼含Ni钢(包括不锈钢). 为确定电解提Ni的合理工艺参数, 有必要了解高温熔渣中镍氧化物的电化学行为.

Semkow等[5]采用循环伏安法在空气条件下研究了CaO-MgO-SiO_2熔渣中Ni^{2+}的电化学行为, 认为Ni^{2+}在Pt电极上的还原为可逆反应, 并获得了Ni^{2+}在熔渣中的扩散系数. Colson等[6]证明, CO_2气氛下SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO熔渣中的NiO在线性扫描条件下还原的Ni主要溶解于Pt电极内而不是熔渣内, 且Ni在Pt电极内的扩散系数要比Ni^{2+}在熔渣中的扩散系数小3个数量级. Strycker等[7]采用多种电化学方法研究得出, 玻璃熔体中Ni^{2+}还原到Ni是一个可逆过程, 由Ni^{2+}的扩散控速; 也有一些研究者[8~13]采用电化学技术测定了玻璃熔体中Ni^{2+}的扩散系数. 现有的这些关于Ni^{2+}的电化学研究[5,6,8]大都以Pt作为参比电极, 不利于对熔渣中NiO的电解进行理论分析; 一些研究[7,9~13]基本是在低于1473 K的玻璃熔体中进行的, 且黏度较大的玻璃熔体也不适宜作为电解提Ni的介质. 另外, 熔渣中电化学行为的研究往往受限于电极(特别是参比电极)、电解池容器的稳定性以及熔渣电子导电性、杂质离子的干扰, 高温电化学实验操作难度较大.

ZrO_2基固体电解质在高温下具有高氧离子电导、低电子电导的特性, 且抗侵蚀能力强, 由其构建的固体电解质电池在冶金工业和科学研究中获得了广泛应用[14]. 这些应用和研究包括金属熔体中氧的活度[15,16]和扩散系数[17,18]、熔渣中FeO的活度[19,20]的测定、金属熔体的电解精炼[21,22]以及从溶解有氧化物的熔盐或熔渣中提取金属[23~25]等. 另外, 已经有许多研究[7,26,27]以Pt, O_2(air)|ZrO_2作参比电极进行三电极体系的电化学测量. 本工作依据可控氧流冶金理念[28], 以MgO部分稳定的ZrO_2基固体电解质(MSZ)管作为工作电极、辅助电极区的离子隔离膜以及电解池容器, 建立集成有Pt, O_2(air)|ZrO_2作参比电极结构的新型可控氧流电解池, 采用循环伏安、方波伏安、恒电位电解、计时电位等多种电化学测试技术, 研究1673 K高温下SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3熔渣体系中Ni^{2+}在Ir电极上的电化学行为, 以期为熔渣电解提取金属提供理论依据.

1 实验

1.1 预熔渣的制备

实验所用试剂均为分析纯. 将SiO_2, $CaCO_3$, MgO和Al_2O_3粉末, 均分别在箱式电阻炉内1223 K下保温处理6 h, 以充分去除水分和碳酸盐, 按47%SiO_2-28%CaO-16%MgO-9%Al_2O_3 (质量分数)的比例混合作为实验用母渣. 该母渣碱度(渣中CaO与SiO_2的质量分数之比)=0.6, 熔点低于1573 K, 且黏度低、电导率高[29], 采用低碱度母渣可减小熔渣对ZrO_2的可能侵蚀. 在母渣中配入一定比例绿色NiO, 将混匀的渣料装入高纯刚玉坩埚, 并将刚玉坩埚置于$MoSi_2$棒刚玉管式炉中, 炉内通入经过在853 K温度下Cu丝、Mg屑二级脱氧净化、硅胶干燥的Ar气保护, 管式炉升温至1773 K保温1 h熔化渣料. 然后将装有熔渣的刚玉坩埚快速取出置于水中急冷, 破碎凝固后的预熔渣置于干燥器中备用.

1.2 电解池的构建

电解池由一端封闭的MSZ管(内径7.3 mm, 外径10 mm, 长79 mm)以及3个电极组成, 结构示意图如图1所示. 在MSZ管封闭端外表面两相邻部位用自制羽毛刷各均匀涂敷一层Pt浆, 晾干后, 将涂敷的MSZ管置于敞开炉门的箱式电阻炉中升温到1173 K下烧结30 min. 自然冷却后, 再一次按相同方式涂敷、烧结Pt浆, 最终获得牢固附着、导电性良好(任意两点间电阻低于0.2 Ω)的多孔Pt电极. 多孔Pt电极中靠近底部一处, 作为辅助电极(面积为1.570 cm^2),

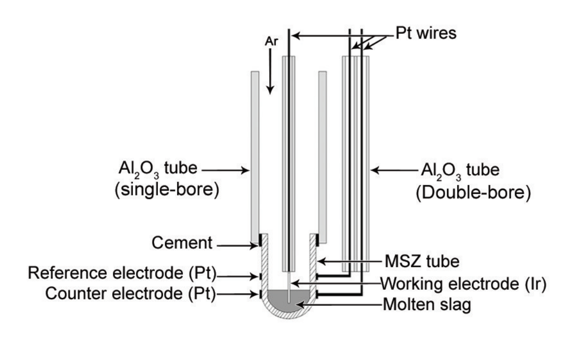


图 1 电解池结构示意图

Fig.1 Schematic of electrolytic cell

另一处作为参比电极(面积为1.256 cm^2). 辅助电极与参比电极引线均为Pt丝(直径为0.5 mm). 熔渣装在MSZ管内, 每次实验用预熔渣量均约为0.8 g. 作为工作电极的Ir丝(纯度99.95%, 直径0.5 mm, 长30 mm)一端插入熔渣中, 另一端与电极引线Pt丝相连. 各电极引线Pt丝均用细刚玉通管保护.

1.3 实验方法

依据文献[30,31], 本实验设计的电解池结构为三电极体系, 如图1所示. 电化学测试实验由CHI1140A型电化学分析仪控制并记录数据. 将电解池置于$MoSi_2$棒管式高温炉恒温区, 在高温炉内和MSZ管内分别导入流量为400和20 mL/min的净化、干燥后的Ar气保护. 设置高温炉升温速率为5 K/min, 通过B型热电偶测温, 当炉温到达1673 K后保温30 min. 保温的同时, 向熔渣中缓慢插入工作电极(不接触MSZ管内壁), 通过观察测试的开路电位-时间曲线(如图2所示)的突变确定熔渣液面. 预实验表明, 电极深度在5 mm附近时对实验曲线测定影响较小, 因此确保每次实验时工作电极插入深度均为5 mm (此时工作电极面积A= 7.85×10^{-2} cm^2). 最后将炉内气氛由Ar气切换为干燥空气(流量为400 mL/min), 在MSZ管外侧构建氧分压稳定的Pt, O_2(air)|ZrO_2参比电极, 切换时可观察到开路电位能快速响应, 最后开路电位值稳定在−0.05 V左右. 在高温炉内为空气条件下, 电池的开路电位-时间曲线稳定后开始预扫描, 直至电极状态稳定. 预扫描结束后, 即可开始正式实验.

实验主要采用循环伏安、方波伏安以及计时电位等技术进行电化学测量, 其中前2种均采用仪器自带的正反馈功能进行了100%IR (其中, I为电流, R为电阻)降补偿(未引起曲线振荡变形), 只有计时电位法因仪器不支持不能进行IR降补偿, 本文中所有电位都是相对于Pt, O_2(air)|ZrO_2参比电极的电位. 同一熔渣连续电化学测试时, 每次测量前均需要测

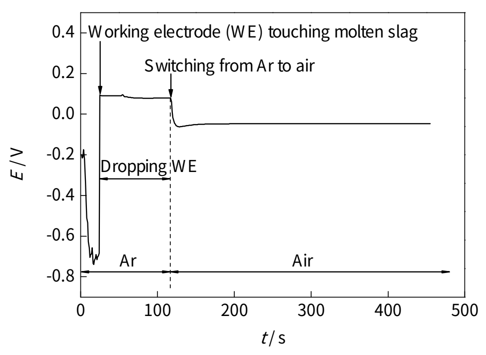


图 2 含3%NiO熔渣中插入工作电极以及炉内气氛切换时的开路电位-时间曲线

Fig.2 Open circuit potential (E)-time (t) curve response to dropping working electrode into molten slag containing 3%NiO and switching from Ar to air in the furnace tube

定开路电位-时间曲线, 至相对稳定的准稳态.

另外, 将含有3%NiO的熔渣分别在−0.25, −0.70和−1.30 V恒电位下电解100, 100和30 min, 对电解后的试样采用Nova 400 Nano型扫描电镜(SEM)进行观察和能谱(EDS)分析.

2 实验结果与讨论

2.1 循环伏安法扫描电位范围的确定

Ni有Ni^{2+}和Ni^{3+} 2种氧化态. 但在硅酸盐熔渣中, 即使在空气下, 甚至添加的是Ni_2O_3, Ni通常也以Ni^{2+}稳定存在[5,7]. 本工作采用的NiO试剂本身已经由X射线衍射(XRD)分析确认为纯NiO, 因此可以确定本实验在Ar保护条件下硅酸盐熔渣中Ni是以Ni^{2+}而非Ni^{3+}存在.

图3是不同NiO浓度下熔渣的循环伏安曲线. 分析质量分数w_{NiO} = 0的熔渣(空白渣)曲线, 在负向扫描过程中, 0~ −1.2 V内电流值稳定, 且基本为0, 说明在此范围内电化学稳定性较好, 无化学反应, 可能混入的杂质可忽略不计. 当电位到达−1.2 V后, 电流值(负向)急剧增大, 并形成还原峰C_1. 通过Factsage热力学软件[32]计算出熔渣组元的活度, 再按照参比电极空气中氧分压为21 kPa, 金属产物活度为1的最接近实验条件计算, 在无NiO时, 渣中SiO_2的理论分解电压最正(约−1.6 V), 因此还原峰C_1应是Si提前析出, 提前析出是由于还原出来的Si与Ir电极形成了低熔点合金[33]的去极化作用; 正向扫描中, 出现对应的Si的氧化峰A_1, 最后电流平稳在0的位置, 回到扫描起点. A_1实际上包含2个氧化峰, 分别对应纯Si和溶解于Ir电极的Si的氧化过程. 为避免Si的析出, 含NiO熔渣选择了0~ −0.8 V的扫描电位范围, 即图3中w_{NiO}=1%, 3%, 5%的曲线范围.

以图 3 中 w_{NiO}=3% 的曲线为例进行分析. 与 w_{NiO}=0 的曲线类似, w_{NiO}=3%的曲线在有金属析出前有一段充电电流, 随后电流急剧增加, 显示此时开始有金属析出. Factsage 热力学软件计算出上述最接近实验条件下 NiO 的理论分解电压为–0.56 V, 通过作切线获得了该还原金属的氧化物的实际分解电压, 约为–0.42 V, 推测此时析出金属为 Ni. 析出 Ni 与工作电极 Ir 形成合金, 以致 NiO 实际分解电压比理论分解电压更正. 因此, A_2/C_2 即是 Ni 的氧化峰/还原峰. 但是在 w_{NiO}=1%, 3%, 5%的曲线中, 扫描终点与扫描起点并未像 w_{NiO}=0 曲线一样重合, Fujishima 等[34]分析认为, 这种现象是因为 2 个时刻电极表面电活性物质的浓度分布不同的缘故, 可见本工作熔渣体系中 Ni^{2+} 的扩散较慢.

2.2 还原峰的确定

2.2.1 *方波伏安法* 实验测量了 w_{NiO}=3%的熔渣在频率 20~40 Hz 范围内的方波伏安曲线, 并与 30 Hz 的 w_{NiO}=0 的熔渣(空白)曲线作对比, 如图 4 所示. 含有 NiO 渣的曲线仅出现了 1 个还原峰, 且该峰电位约为–0.52 V, 与图 3 中 Ni^{2+} 的还原峰 C_2 的电位一致, 表明 Ni^{2+} 的还原是一步还原到 Ni. 从图 4 中不同频率的方波伏安曲线看, 峰电位基本不随频率而变化, 初步判断 Ni^{2+} 的还原为可逆反应.

2.2.2 *恒电位电解* 图 5 是含 3%NiO 熔渣在不同恒电位电解后 Ir 电极断面的 SEM 像. 观察图 5 可知, 当电解电位在–0.25 V 时, Ir 电极断面没有明显变化; 电位负向增加到–0.70 和–1.30 V 时, 电极断面明显分层. 对图 5 中 Ir 电极断面的 EDS 分析(图 6)表明, 当电位在–0.25 V 时, 电极表面没有新物质析出; 当电位为–0.70 V 时, 电极表面分层区为 Ir-Ni 合金, 说明此时有 Ni 析出; 当电位为–1.30 V 时, 电极表面分层区为 Ir-Ni-Si 合金, 说明此时不仅有 Ni 析出, 而且还有 Si 析出. 这与图 3 中循环伏安曲线出现的还原峰结果对应. 电极 Ir 丝上出现分层是 Ir, Ni 和 Si 相互形成合金的结果. 因此, 可以确认峰 C_1 和 C_2 分别为 Si^{4+}→ Si 和 Ni^{2+}→ Ni 的还原峰.

利用 Factsage 热力学软件, 参照文献[35]中的计

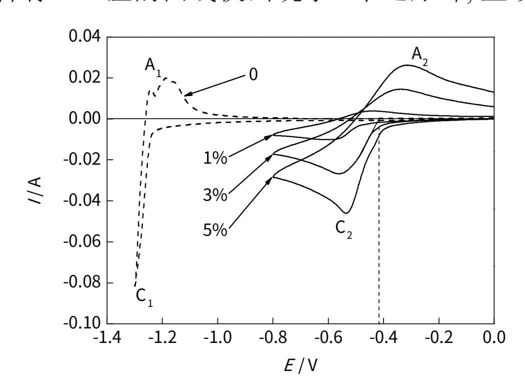


图 3 扫描速率 0.2 V/s 时不同 NiO 含量的熔渣循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammetric curves for molten slag with different NiO concentrations (w_{NiO} = 0, 1%, 3%, 5%) at scan rate of v = 0.2 V/s (E—potential, I—current)

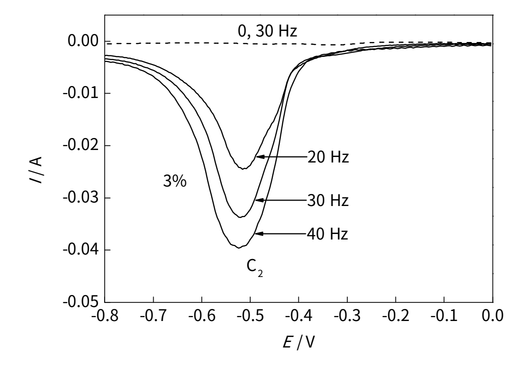


图 4 空白熔渣及含 3%NiO 的熔渣在不同频率下的方波伏安曲线

Fig.4 Square wave voltammetric curves for the blank slag with frequency value of 30 Hz and for molten slag containing w_{NiO}=3% with different frequencies of 20, 30 and 40 Hz (Amplitude is 25 mV)

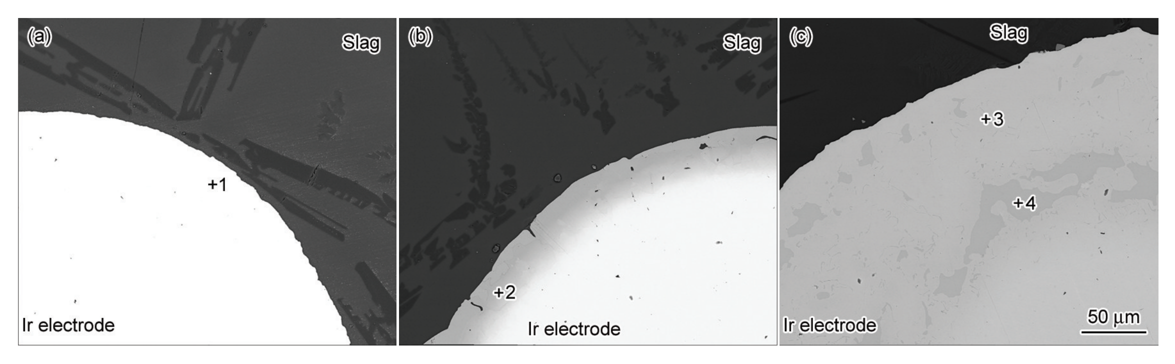


图 5 含 3%NiO 的熔渣恒电位电解后 Ir 电极横断面的 SEM 像

Fig.5 SEM images of the cross-section of Ir electrode for slag containing w_{NiO}=3% after potentiostatic electrolysis at –0.25 V (a), –0.70 V (b) and –1.30 V (c)

算方法, 计算本实验SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3-NiO渣以及MSZ成分条件下相应的渣相与固相的平衡质量分数, 可得出ZrO_2在熔渣中的溶解度极低, 仅约为0.9%. 图7是含3%NiO的熔渣恒电位电解后MSZ管-熔渣界面的SEM像. 电位为–0.70 V时, 电解时间虽然长达100 min, 但界面处的MSZ管较致密完整, 表明熔渣对MSZ管的侵蚀较小; 而电位为–1.30 V时, 界面处ZrO_2晶粒却有少量脱落现象, 表明负向高电位加剧熔渣在MSZ管中的渗透侵蚀, 导致ZrO_2晶粒的脱落. 但在界面处并没有发现新相生成, 这对维持电化学测试过程中氧离子定向移动通道尤其重要. 本工作主要采用电化学暂态测试技术, 极化时间很短, 极化方向也在不断改变, 且极化电位大都保持在–0.8~0 V较低范围内. 因此, MSZ管在熔渣中的溶解可忽略, 且MSZ管以及熔渣的性质可以保持相对稳定.

2.3 Ni^{2+}电化学还原行为分析

图8是新鲜Ir电极时, 最初扫描周次对循环伏安曲线的影响. 从图中可以看出, 随着循环周次的增加, 峰电位向负方向移动, 峰电流轻微增加. 但这种影响随着周次的增加越来越小, 第2 cyc与第1 cyc的差别明显, 但第5 cyc与第4 cyc的曲线几乎重合. 这是因为新鲜电极入渣初期, 电极表面状态不稳定. 管从胜等[36]认为是电极表面的粗化效应使有效面积增加, 循环至第4 cyc后, 电极表面状态得以稳定, 峰电流不再增加, 曲线趋于稳定. 考虑新鲜电极导致曲线的不稳定, 本工作所获取的曲线均建立在预扫描稳定后的基础上.

图9为含3%NiO熔渣在不同扫描速率v下的循环伏安曲线. 自起始点负向扫描时, 熔渣中Ni^{2+}向Ir阴极扩散; 熔渣中O^{2-}则向熔渣/MSZ管界面扩散, 并穿过MSZ管, 到达MSZ管/Pt阳极界面. 扫描电势达到Ni^{2+}的还原电势后, Ni^{2+}在Ir阴极上还原, 出现1个还原峰C_2, 对应电极反应: $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$. 还原峰$C_2$平缓且不尖锐, 是典型的扩散峰, 即产物可溶[37], 表

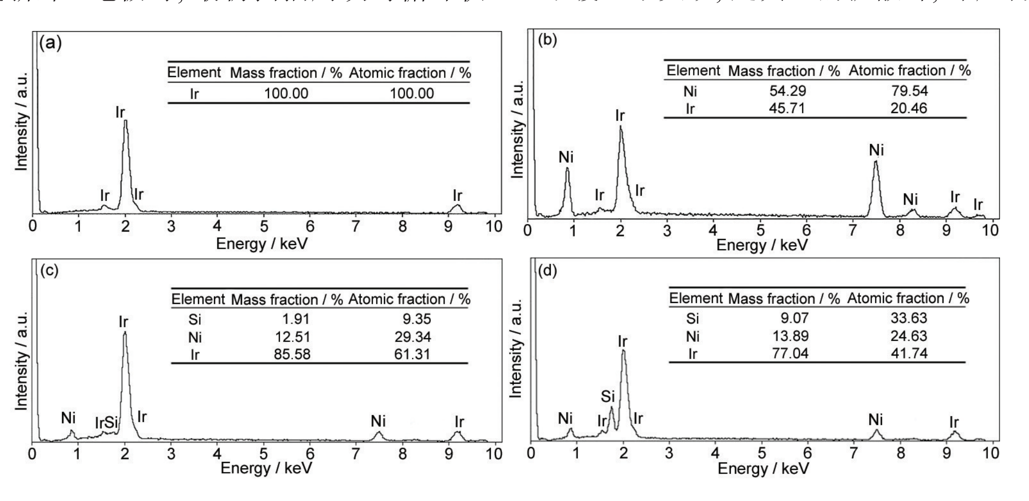


图6 与图5对应的各点的EDS分析

Fig.6 EDS analyses of spots 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 4 (d) corresponding to Fig.5

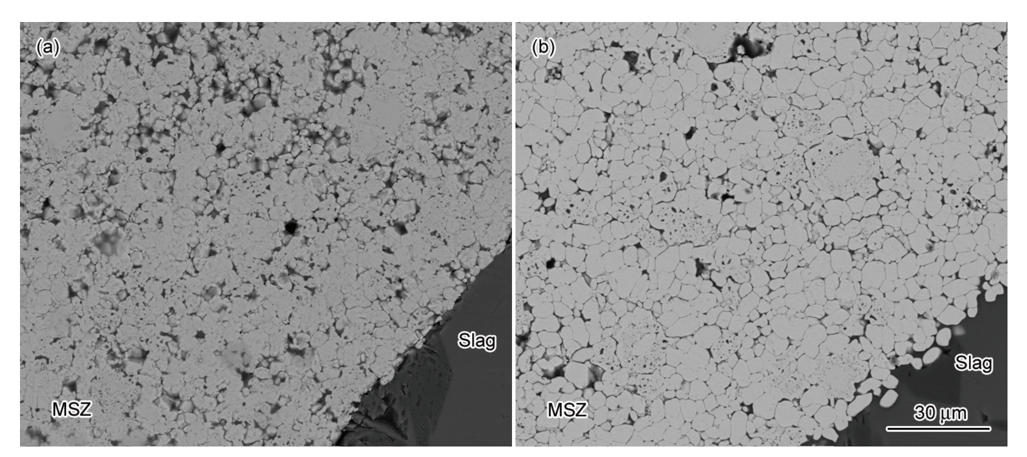


图7 含3%NiO的熔渣恒电位电解后MSZ管-熔渣界面的SEM像

Fig.7 SEM images of the MSZ-slag interface for slag containing w_{NiO}=3% after potentiostatic electrolysis at −0.70 V (a) and −1.30 V (b)

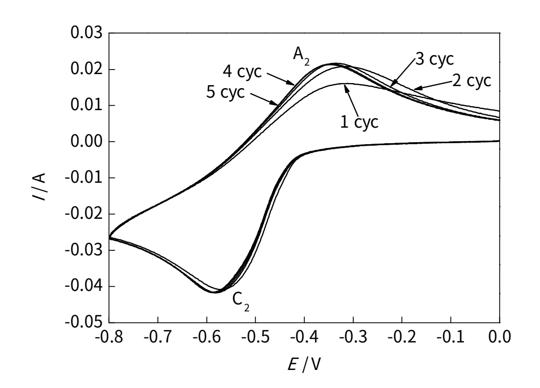


图 8 扫描速率 0.5 V/s时不同扫描周次的循环伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammetric curves at scan rate of v=0.5 V/s with different scan cycles (w_{NiO}=3%)

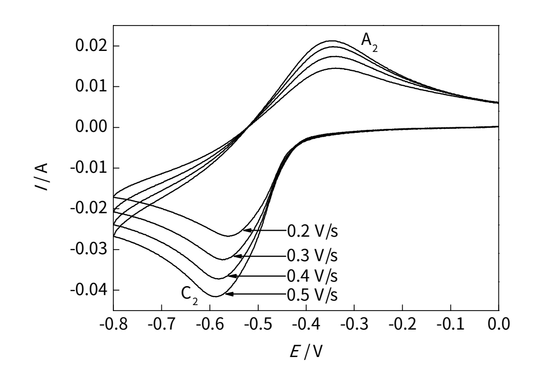


图 9 含 3%NiO 熔渣在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammetric curves for molten slag containing w_{NiO}=3% at different scan rates (v)

明沉积物Ni与Ir基体形成了Ir-Ni合金[38], 这与恒电位电解结果(图5b)相对应, 也与Colson等[6]的结果一致. 在熔渣中Ni^{2+}在Ir阴极上进行还原反应的同时, 穿过MSZ管的O^{2-}则在MSZ管外侧的多孔Pt阳极上被氧化: $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$, O_2进入空气中. 回扫时, Ir阳极上的Ni氧化, 出现较宽的镍合金氧化峰, 形成的Ni^{2+}向熔渣本体扩散. 同时, 在MSZ管外侧的多孔Pt阴极上, 空气中的O_2被还原成O^{2-}: $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$, 随后$O^{2-}$穿过MSZ管进入到熔渣中, 向Ir阳极表面扩散, 直至到0电位扫描结束. 图10为正反计时电位曲线, 通过切线法确定其中的过渡时间τ, 获得的Ni^{2+}/Ni的还原/氧化的相对过渡时间$\tau_1/\tau_2 \approx$ 2.74, 进一步证明了产物的可溶[39], 而τ_3所对应的平台应是电极Ir的氧化.

作图9中的阴极峰电流I_{pc}与$v^{1/2}$的关系曲线, 如图11所示. 线性拟合后二者呈良好的线性关系, 且靠近原点. 另外, 图9中的峰位在扫描速率范围内仅轻微移动, 可忽略. 因此, 推断Ni^{2+}的还原是受扩散控制的可逆反应. 对于可逆可溶反应体系, I_{pc}符合Randle-Sivic方程[40,41]:

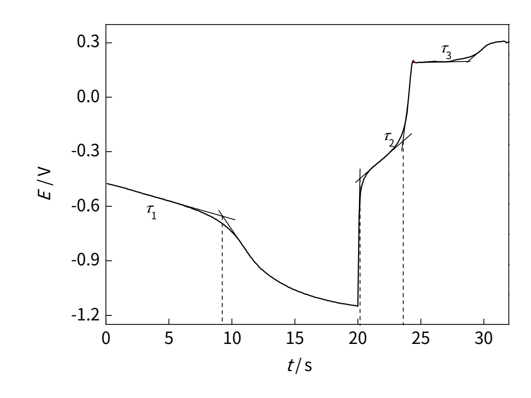


图 10 含 3%NiO 的熔渣在阴/阳极电流±8 mA 时的正反计时电位曲线

Fig.10 Reversal chronopotentiometry for molten slag containing w_{NiO}=3% with cathodic/anodic current of ±8 mA

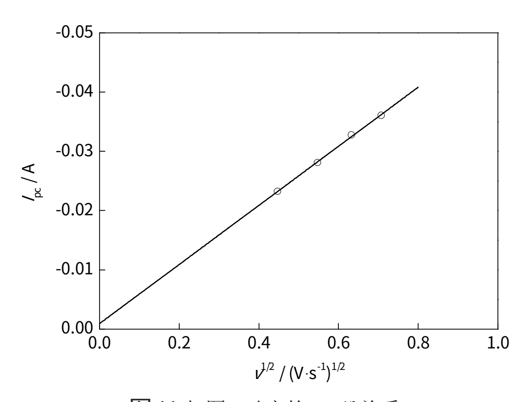


图 11 与图 9 对应的I_{pc}-$v^{1/2}$关系

Fig.11 Linear dependence of current of cathodic peak (I_{pc}) with $v^{1/2}$ corresponding to Fig.9

$$I_{pc} = -0.446nFAC_0(\frac{nF}{RT})^{1/2}D^{1/2}v^{1/2} \tag{1}$$

式中, n为反应电子数, n = 2; F为Faraday常数, F = 96500 C/mol; R为摩尔气体常数, R=8.314 J/(mol·K); T为热力学温度, T=1673 K; A为工作电极面积, A= 0.0785 cm^2; C_0为电活性物质Ni^{2+}的本体浓度, 从文献[42]获得近似成分44.8%SiO_2-31.3%CaO-8.9%MgO-15%Al_2O_3熔渣在1673 K的密度为2.64 g/cm^3, 然后计算得到Ni^{2+}摩尔浓度C_0=1.06×10^{-3} mol/cm^3; D为电活性物质Ni^{2+}的扩散系数, cm^2/s; v为扫描速率, V/s.

通过图11中的拟合直线可以得到斜率, $-0.446nFAC_0(\frac{nF}{RT})^{1/2}D^{1/2} = -0.0499 \pm 0.00132$, 由此计算得到$D$ =(3.50±0.18)×10^{-6} cm^2/s. 表1是文献[5,8,11~13,43]中相似成分熔渣中Ni^{2+}的扩散系数, 可见结果具有可比性.

图12为含3%NiO熔渣在不同阴极电流时的计时电位曲线. 在t=0时刻, 电位突变至还原电位

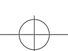



表 1 相似成分熔渣中相近温度下 Ni^{2+}的扩散系数

Table1 Collections for diffusion coefficient of Ni^{2+} in molten slag with similar composition and temperature

Slag system (mass fraction)	w_{NiO} / %	T / K	Method	D / ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	Ref.
55.6%SiO_2-25.9%CaO-18.5%MgO	0.3	1673	CV	1.6×10^{-6}*	[5]
51.8%SiO_2-24.2%CaO-13.0%MgO-11%Al_2O_3	0.163	1723	CV	8.49×10^{-7}	[8]
57.9%SiO_2-17.7%Na_2O-14.7%B_2O_3-5.7%Li_2O-2.0%MgO-1.0%TiO_2-0.5%ZrO_2-0.5%La_2O_3	1.0	1423	SWV	4.8×10^{-8}	[11]
59.0%SiO_2-18.0%Na_2O-14.0%B_2O_3-6.0%Li_2O-2.0%MgO-0.5%ZrO_2-0.5%La_2O_3	0.3~0.6	1393	SWV	6.3×10^{-7}*	[12]
72%SiO_2-16Na_2O-12%CaO	Unspecified	1623	Potential sweep	2.5×10^{-7}*	[13]
39.9%SiO_2-21.0%CaO-10.2%MgO-9.8% Al_2O_3-19.1%FeO	Unspecified	1673	Unspecified	7.8×10^{-6}	[43]
47%SiO_2-28%CaO-16%MgO-9%Al_2O_3	3	1673	CV	$(3.50\pm0.18)\times10^{-6}$	This work
			CP	$(2.80\pm0.22)\times10^{-6}$	

Note: *—data are calculated from reported activation energies in the literatures; CV—cyclic voltammetry; CP—chronopotentiometry; SWV—square wave voltammetry

(约–0.5 V), 然后出现 Ni^{2+}的还原平台 A, 在电位约–0.69 V 时开始过渡到 Si^{4+}的还原平台 B. 相较于循环伏安法的还原电位(实际分解电压为–0.42 V), 计时电位曲线的更负, 这可能是因为循环伏安曲线作了 IR 降补偿, 而计时电位曲线未作补偿. 但 2 者都接近理论分解电压–0.56 V. 图 13 为图 12 对应的 I-$I\tau^{1/2}$ 图, 可见 $I\tau^{1/2}$ 值几乎不随阴极电流 I 变化, 表明 Ni^{2+}的还原受扩散控制[44]. 同时, 图 14 中 E-ln(($\tau^{1/2}$-$t^{1/2}$)/$t^{1/2}$)的线性关系也体现了图 12 中计时电位曲线的可逆特征[45]. 因此 Ni^{2+}的还原平台 A 各曲线遵循 Sand 方程式[46]:

$$I=-\frac{\pi^{1/2}nFAD^{1/2}C_0}{2\tau^{1/2}} \tag{2}$$

式中, I 为阴极电流, A; τ 为过渡时间, s. 通过式(2)可以计算得到 $D=(2.80\pm0.22)\times10^{-6}$ cm^2/s, 与本工作中循环伏安法计算的值较接近.

2.4 熔渣中 Ni^{2+}在 Ir 电极上的阴极过程

NiO 加入熔渣后可视为以 Ni^{2+}和 O^{2-}的形式存在. 熔渣作为支持电解质, 可视为主要是 Ca^{2+}和 Mg^{2+}等阳离子传导的离子导体[47]. 因此 O^{2-}在熔渣中的离子迁移数较小, 在外加电势下熔渣中 O^{2-}主要通过扩散移动; 在高温下, O^{2-}在 MSZ 管内有较高的离子迁移数, 主要通过电迁移作用移动. 在本实验条件下, 通过可控氧流电解池的电流可认为主要是纯 O^{2-}离子电流(也存在少量非 Faraday 充电电流). 熔渣中发生电化学反应时, 在熔渣保持电中性且电池中没有氧的积累的条件下, 熔渣中 O^{2-}的扩散速率与 O^{2-}在

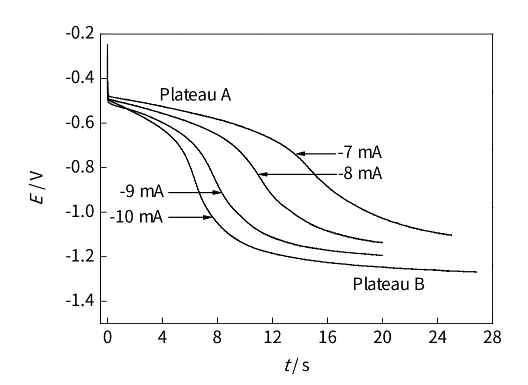


图 12 含 3%NiO 熔渣在不同阴极电流时的计时电位曲线

Fig.12 Chronopotentiograms for slag containing w_{NiO}=3% with different cathodic currents

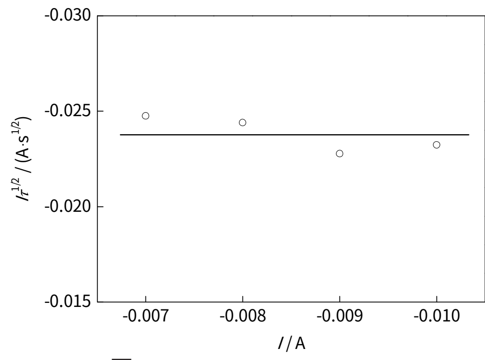


图 13 与图 12 对应的 I-$I\tau^{1/2}$关系

Fig.13 Plot of cathodic currents (I) vs $I\tau^{1/2}$ corresponding to Fig.12 (τ—transition time)

MSZ 管内的电迁移速率始终相等. 负电位侧扫描时, 熔渣中电活性物质(例如 Ni 或 Si 等元素的离子、单质)在工作电极上可以进行还原或氧化, 在循环伏

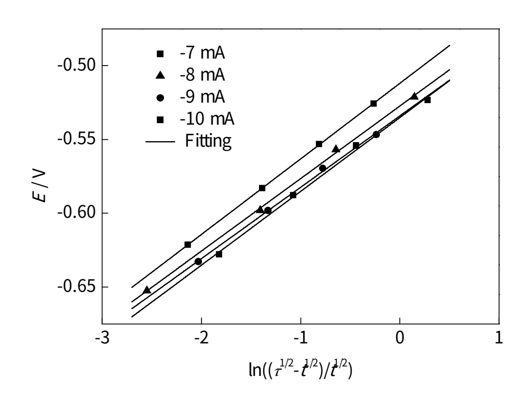


图 14 与图 12 对应的不同阴极电流的 E-$\ln((\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2})$ 关系

Fig.14 Plots of E *vs* $\ln((\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2})$ with different cathodic currents corresponding to Fig.12

安曲线(图3和9)上出现相应的还原峰或氧化峰, O^{2-}在MSZ管内的氧离子电流并不总随外加电势的增大而增大, 而是随着电活性物质的氧化还原反应的改变而变化. 同样, 方波伏安(图4)、计时电位(图10和12)等曲线也可以反映熔渣中电活性物质(如Ni^{2+})在工作电极上的不同电化学特征信息. 可以认为, O^{2-}在熔渣中的扩散和在MSZ管内的电迁移不会成为电活性物质(如Ni^{2+})在Ir工作电极上还原的限制性环节. 此外, 利用可控氧流电解池可减小甚至消除熔渣电子导电性以及非氧离子的干扰, 且高温下Pt, O_2(air)|ZrO_2参比电极响应快、可逆性好[14], 能获得稳定顺滑的电化学曲线, 方便进行数学处理. 本工作所得结果也表明熔渣对MSZ管的侵蚀实际上对电化学测试结果影响不大. 因此, 利用ZrO_2基固体电解质管构建以Pt, O_2(air)|ZrO_2作为参比电极的新型可控氧流电解池研究熔渣中镍离子的电化学行为是可行的.

在1673 K高温下, SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3熔渣中电活性Ni^{2+}在Ir电极上的阴极过程可分析如下: (1)熔渣中Ni^{2+}向Ir电极表面扩散; (2) Ni^{2+}在Ir电极表面获得电子还原并与Ir电极形成合金, $Ni^{2+}+2e \rightarrow Ni$.

根据以上分析, 熔渣中Ni^{2+}在Ir电极上的还原是一步还原并受扩散控制的可逆过程. 这也与Semkow等[5]和Strycker等[7]的结论一致.

3 结论

(1) 利用MSZ固体电解质管集成构建了以Pt, O_2(air)|ZrO_2作为参比电极的新型可控氧流电解池, O^{2-}在熔渣中的扩散和在MSZ内的电迁移不会成为电活性离子还原的限制环节, 利用该电解池研究熔渣中Ni^{2+}的电极过程是可行的.

(2) 在SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3熔渣中Ni^{2+}是受扩散控制的一步可逆还原过程, Ni^{2+}先扩散至Ir电极表面, 然后在Ir电极表面还原并与Ir电极形成合金. 通过循环伏安法、计时电位法计算得到1673 K高温下含3%NiO熔渣中Ni^{2+}的扩散系数D分别为$(3.50\pm0.18)\times10^{-6}$和$(2.80\pm0.22)\times10^{-6}$ cm^2/s, 2种电化学测试技术所得值相近, 并与文献值基本吻合.

参考文献

[1] Sun W Q, Cai J J, Mao H J. *J Iron Steel Res Int*, 2011; 18(6): 31

[2] Xu W Q, Li Y J, Zhu T Y, Cao W J. *Chin J Process Eng*, 2013; 13(1): 175
(徐文青, 李寅蛟, 朱廷钰, 曹万杰. 过程工程学报, 2013; 13(1): 175)

[3] Wang D H, Gmitter A J, Sadoway D R. *J Electrochem Soc*, 2011; 158(6): E51

[4] Kim H J, Paramore J, Allanore A, Sadoway D R. *J Electrochem Soc*, 2011; 158(10): E101

[5] Semkow K W, Rizzo R A, Haskin L A, Lindstrom D J. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982; 46: 1879

[6] Colson R O, Haskin L A, Keedy C R. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991; 55: 2831

[7] Strycker J D, Westbroek P, Temmerman E. *J Non-Cryst Solids*, 2004; 347: 231

[8] Colson R O, Keedy C R, Haskin L A. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995; 59: 965

[9] Claußen O, Rüssel C. *J Non-Cryst Solids*, 1997; 215: 68

[10] Claußen O, Rüssel C. *Solid State Ionics*, 1998; 105: 289

[11] Medlin M W, Sienerth K D, Schreiber H D. *J Non-Cryst Solids*, 1998; 240: 193

[12] Claußen O, Gerlach S, Rüssel C. *J Non-Cryst Solids*, 1999; 253: 76

[13] Takahashi K, Miura Y. *J Non-Cryst Solids*,1980; 38-39(Part 2): 527

[14] Wang C Z. *Solid Electrolyte and Chemical Sensors*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 259
(王常珍. 固体电解质和化学传感器. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 259)

[15] Fray D J. *Metall Mater Trans*, 2003; 34B: 589

[16] Van Wijngaarden M J U T, Dippenaar R J, Van den Heever P M. *J S Afr Inst Min Metall,* 1987; 87: 269

[17] Gao Y M, Song J X, Zhang Y Q, Guo X M. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 277
(高运明, 宋建新, 张业勤, 郭兴敏. 金属学报, 2010; 46: 277)

[18] Ganesan R, Gnanasekaran T, Srinivasa R S. *J Nucl Mater*, 2006; 349: 133

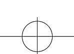
[19] Iwase M, Ogura T, Tsujino R. *Steel Res*, 1994; 65: 90

[20] Turkdogan E T. *Ironmaking Steelmaking*, 2000; 27: 32

[21] Soral P, Pal U, Larson H R, Schroeder B. *Metall Mater Trans*, 1999; 30B: 307

[22] Kim W, Min D J, Lee Y S, Park J H. *ISIJ Int*, 2009; 49: 1882

[23] Lu X G, Zou X L, Li C H, Zhong Q D, Ding W Z, Zhou Z F. *Metall Mater Trans*, 2012; 43B: 503





[24] Gratz E S, Guan X, Milshtein J D, Pal U B, Powell A C. *Metall Mater Trans*, 2014; 45B: 1325

[25] Gao Y M, Wang B, Wang S B, Peng S. *J Min Metall Sect*, 2013; 49B: 49

[26] Mallika C, Sreedharan O M, Subasri R. *J Eur Ceram Soc*, 2000; 20: 2297

[27] Britten S C, Pal U B. *Metall Mater Trans*, 2000; 31B: 733

[28] Gao Y M, Jiang Y, Zhang H, Guo X M, Zhou G Z. *J Wuhan Univ Sci Techenol*, 2007; 30: 449
(高运明, 姜 英, 张 华, 郭兴敏, 周国治. 武汉科技大学学报, 2007; 30: 449)

[29] Wang S B. *Master Thesis*, Wuhan University of Science and Technology, 2013
(王少博. 武汉科技大学硕士学位论文, 2013)

[30] Jaccoud A, Fóti G, Comninellis C. *Electrochim Acta*, 2006; 51: 1264

[31] Wang G W, Li H P, Xu L P, Zhang L, Zhang Y Q, Dou J. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010; 32: 67
(王光伟, 李和平, 徐丽萍, 张 磊, 张艳清, 窦 静. 北京科技大学学报, 2010; 32: 67)

[32] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A. *Calphad*, 2002; 26: 189

[33] Okamoto H. *J Phase Equilib Diffus*, 2007; 28: 495

[34] Fujishima A, Aisawa M, Inoue T, translated by Chen Z, Yao J N. *Experimental Methods of Electrochemistry*. Beijing: Peking University Press, 1995: 156
(Fujishima A, Aisawa M, Inoue T 著, 陈 震, 姚建年译. 电化学测定方法. 北京: 北京大学出版社, 1995: 156)

[35] Suk M O, Park J H. *J Am Ceram Soc*, 2009; 92: 717

[36] Guan C S, Duan S Z, Wang X D. *Chin J Nonferrous Met*, 1996; 6: 51
(管从胜, 段淑贞, 王新东. 中国有色金属学报, 1996; 6: 51)

[37] Ghallali H E, Groult H, Barhoun A, Draoui K, Krulic D, Lantelme F. *Electrochim Acta*, 2009; 54: 3152

[38] Guo Q W, Wang G S, Guo G C. *Binary Phase Atlas of Common Nonferrous Metals*. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 120
(郭青蔚, 王桂生, 郭庚辰. 常用有色金属二元合金相图集. 北京: 化学工业出版社, 2009: 120)

[39] Massot L, Chamelot P, Taxil P. *Electrochim Acta*, 2005; 50: 5510

[40] Hamela C, Chamelotb P, Laplace A. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 3995

[41] Wu Y K, Xu Z G, Chen S, Wang L J, Li G X. *Rare Met*, 2011; 30: 8

[42] Chen J X. *Handbook of Diagrams and Data in Common Use for Steelmaking*. 2nd Ed., Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 281
(陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 第2版, 北京: 冶金工业出版社, 2010: 281)

[43] Zhang J Y. *Physical Chemistry of Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 336
(张家芸. 冶金物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 336)

[44] Hamel C, Chamelot P, Taxil P. *Electrochim Acta*, 2004; 49: 4467

[45] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons Inc., 2001: 311

[46] Southampton Electrochemical Group, translated by Liu H T, Xu P D. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Shanghai: Fudan University Press, 1992: 63
(Southampton Electrochemical Group 编, 柳厚田, 徐品弟译. 电化学中的仪器方法. 上海: 复旦大学出版社, 1992: 63)

[47] Goto K S. In: Fine H A, Gaskell D R eds., *Proc 2nd Int Symp on Metallurgical Slags and Fluxes*, Lake Tahoe, Nevada: Metallurgical Society of AIME, 1984: 839

(责任编辑:毕淑娟)

